

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/010994

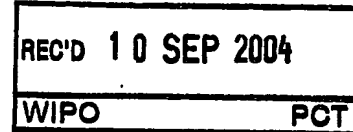
26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 4 1 6 4 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 4 1 6 4 4 ]



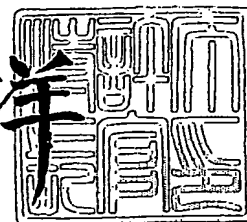
出 願 人            松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17 1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   8 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 6 7 6 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2205050013  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 2/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 大島 積  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 林 徹也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 中島 潤二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 西田 耕次  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 鈴木 剛平  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100072431  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石井 和郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117972  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河崎 眞一  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066936  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0114078

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、

前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、

前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー 100 重量部あたり、1

・ 5～8 重量部であり、

バブルポイント法により求められる前記多孔膜層内の空隙の平均孔径が、0.02～0

・ 09  $\mu\text{m}$  であり、

前記多孔膜層は、前記樹脂材料により、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されているリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 2】

前記樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含む請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

## 【請求項 3】

前記コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含み、前記フィラーは、少なくとも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、フィラーおよび樹脂材料からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されている多孔膜層を有するリチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

【0002】

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として小型・軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目を集めている。リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物等からなる正極、炭素材料等からなる負極、正極と負極の間に介在するセパレータおよび非水電解液を具備する。

【0003】

リチウムイオン二次電池のセパレータには、一般に、延伸加工された樹脂フィルムが用いられている。また、樹脂フィルムの原料には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが用いられている。

しかし、樹脂フィルムは、耐熱性の低いものが多く、高温に曝されると、熱収縮を起こす。特に150℃を超える環境下では、樹脂フィルムの収縮により、電池の安全性が損なわれる可能性がある。

【0004】

そこで、フィラーおよび樹脂材料からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されている多孔膜層をセパレータとして用いることが提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、一定の強度を保持しながら十分なリチウムイオン伝導性を確保することは困難である。

【特許文献1】特開平10-106530号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

多孔膜層のリチウムイオン伝導性を向上させるためには、なるべく多くの空隙を多孔膜層内に形成する必要があると考えられる。また、多くの空隙を多孔膜層内に形成するには、フィラーに対する樹脂材料の使用量をなるべく少なくする必要がある。しかしながら、たとえ多くの空隙が多孔膜層内に形成されたとしても、空隙の大きさがリチウムイオンの移動に適していなければ、リチウムイオン伝導性を最大限に向上させることはできない。

本発明は、フィラーおよび樹脂材料からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されている多孔膜層を有するリチウムイオン二次電池において、多孔膜層のリチウムイオン伝導性を最大限に向上させることを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部であり、バブルポイント法により求められる前記多孔膜層内の空隙の平均孔径が、0.02～0.09 $\mu\text{m}$ であり、前記多孔膜層は、前記樹脂材料により、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されているリチウムイオン二次電池に関する。

【0007】

前記樹脂材料は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含むことが好ましい。

前記コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含むことが好ましい。また、前記フィラーは、少なくとも $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明によれば、リチウムイオン伝導性に優れた多孔膜層を用いることから、安全性が高く、ハイレート特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

本発明は、フィラーおよび樹脂材料からなる多孔膜層において、樹脂材料の含有量をフィラー100重量部あたり、1.5～8重量部に制御するとともに、バブルポイント法により求められる多孔膜層内の空隙の平均孔径を0.02～0.09 $\mu\text{m}$ に制御した点に主要な特徴を有する。

## 【0010】

樹脂材料の含有量が、フィラー100重量部あたり、1.5重量部未満では、十分な強度を有する多孔膜層を得ることができず、8重量部をこえると、多孔膜層内に十分な空隙を形成することができず、空隙の大きさをリチウムイオンの移動に好適な範囲に制御することも困難になる。

## 【0011】

多孔膜層内に多くの空隙を確保することができたとしても、空隙の平均孔径が0.02 $\mu\text{m}$ 未満では、溶媒和したリチウムイオンの移動が、フィラー粒子や樹脂材料によって妨げられるため、リチウムイオン伝導性が不十分になる。また、空隙の平均孔径が0.09 $\mu\text{m}$ をこえると、リチウムイオンの移動を促進する毛細管現象を活用することができず、やはりリチウムイオン伝導性が不十分になる。

## 【0012】

ここで、多孔膜層内の空隙の平均孔径は、バブルポイント法（ASTM F316-86、JIS K3832）により求められる。具体的には、平均孔径 $d$ は以下のような方法でメディアン径として求めることができる。

(1) まず、乾燥状態の多孔膜層の片側から空気圧を印加して、空気圧 $P$ （ $\text{Psi}$ ）と多孔膜層を通過する空気流量（乾燥流量 $D$ 、単位はリットル/分）との関係を求める。

(2) 次に、多孔膜層内の空隙に溶媒（水、アルコールなど）を吸収させた後、多孔膜層の片側に溶媒との接触界面を形成し、その裏側から空気圧を印加して、空気圧 $P$ （ $\text{Psi}$ ）と多孔膜層を通過する空気流量（濡れ流量 $W$ 、単位はリットル/分）との関係を求める。このとき多孔膜層の表面に気泡の発生が観察できる最小圧力（バブルポイント）を $P_0$ とする。このときの $W$ 値は0であり、 $P$ が一定の値に達すると $D$ 値と $W$ 値は一致するようになる。 $D$ 値と $W$ 値とが一致する最小圧力を $P_s$ とする。

(3)  $P_0$ から $P_s$ までの圧力範囲において、 $P$ と $\Delta(W/D)$ との関係を求め、これを $d = 0.451\gamma/P$ （ $\gamma$ ：水の表面張力、単位は $\text{mN/m}$ ）の関係をを用いて、 $d$ と $\Delta(W/D)$ との関係に換算する。

(4) 得られた換算値から、 $Q = \Delta(W/D) \times 100$ で定義される流量パーセント $Q$ の分布を求め、その分布における $d$ のメディアン値が $d$ となる。分布を求める際の $P$ 値の区間幅は、特に限定されないが、例えば150～250 $\text{Psi}$ である。

## 【0013】

本発明においては、樹脂材料の全部または一部として、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を用いることが好ましい。このようなゴム粒子は、フィラー粒子間を点接着できるため、少量で効率的にフィラー同士を結着させることができ、多孔膜層内に多くの空隙を確保することができるからである。従って、電解液もしくはリチウムイオンの移動経路を十分に確保することができる。

## 【0014】

その様子を図1に概念的に示す。フィラー粒子12同士はコアシェル型のゴム粒子11により点接着されているため、正極13と負極14との間には多くの空隙15が確保されている。したがって、電解液もしくはリチウムイオンの移動が大きく妨げられることなく、リチウムイオンの移動経路の確保が容易になる。

## 【0015】

複数種の樹脂材料を組み合わせる多孔膜層に用いる場合、樹脂材料全体に占めるコアシェル型のゴム粒子の割合は20～80重量%であることが好ましい。ゴム粒子の平均粒径は、0.05～0.3  $\mu\text{m}$ であることが、強度および空隙率のバランスのよい多孔膜層を得ることができる点で好ましい。

## 【0016】

コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位およびアクリレート単位を含むことが好ましい。特に、アクリレート単位は、粘着性表層部を構成することが好ましい。なお、従来より、電池に用いる樹脂材料を選定する際には、分子軌道法(HOMO/LUMO)から導き出される樹脂の安定性が指標とされている。このような指標によれば、単組成の樹脂もしくはそれらの組み合わせ(コポリマー)が選定されることが一般的である。従って、負極電位下で不安定なアクリロニトリル単位を含むゴム粒子は、従来の視点からは、選定が困難なものである。

## 【0017】

複数種の樹脂材料を組み合わせる多孔膜層に用いる場合、コアシェル型のゴム粒子以外の樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース(CMC)などのセルロース樹脂、ポリビニルピロリドン(PVP)などを用いることができる。また、多孔膜層の原料を含むペーストに適度な粘性を付与する観点からは、フッ素樹脂(例えば分子量10万～100万のPVDF)などをコアシェル型のゴム粒子と併用することが好ましい。

## 【0018】

前記アクリレート単位としては、2-エチルヘキシルアクリレートが好適である。また、粘着性とゴム弾性とのバランスの観点から、コアシェル型のゴム粒子のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、C=O伸縮振動に基づく吸収強度は、アクリロニトリル単位のC≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3～50倍であることが好ましい。C=O伸縮振動に基づく吸収強度が、C≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3倍未満になると、ゴム粒子の結着効果が不十分となり、50倍を超えると、ゴム粒子のゴム弾性が不十分となって多孔膜層の強度が弱くなる。なお、吸収強度とは、スペクトルのベースラインから見た吸収ピークの高さをいう。

## 【0019】

FT-IR測定において、コアシェル型のゴム粒子の吸収スペクトルは、例えばそのゴム粒子をKBr板上に塗布した試料を用いて測定することができる。一般にC=O伸縮振動に基づく吸収は1700～1760  $\text{cm}^{-1}$ 付近に観測され、C≡N伸縮振動に基づく吸収は2200～2280  $\text{cm}^{-1}$ 付近に観測される。

## 【0020】

フィラーの平均粒径(体積基準の $D_{50}$ )は、0.2～2  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、薄い(例えば厚さ20  $\mu\text{m}$ 程度)均質な多孔膜層を形成することが困難になり、小さすぎると、フィラーの表面積増加に伴い、必要となる樹脂材料の量も増加し、十分な空隙が多孔膜層内に形成されにくくなる。

## 【0021】

また、空隙の平均孔径の制御を容易にする観点から、フィラーは大粒子群と小粒子群との混合物からなることが好ましい。大粒子群の平均粒径A(体積基準の $D_{50}$ )は、0.2～2  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、小粒子群の平均粒径B(体積基準の $D_{50}$ )は、0.01～0.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

## 【0022】

大粒子群の平均粒径Aと小粒子群の平均粒径Bとは、式(1):  $0.05 \leq B/A \leq 0.25$ を満たすことが好ましい。B/A値が0.05未満では、フィラーの表面積が大きくなるため樹脂材料の使用量が多くなり、多孔膜層内の空隙が減少する傾向がある。また、B/A値が0.25をこえると、フィラー間に形成される空隙が大きくなり、毛細管現象の発現が抑制される傾向がある。

## 【0023】

フィラー全体に含まれる小粒子群の割合は、1～20重量%であり、残りが大粒子群であることが好ましい。小粒子群の割合が少なすぎると、フィラーを密に充填することが困難となり、小粒子群の割合が多すぎると、フィラーの表面積が大きくなるため、樹脂材料の使用量の低減に限界が生じる。

## 【0024】

フィラーは、少なくとも酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を含む無機酸化物からなることが好ましい。無機酸化物には、他に酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、フィラー全体に占める  $Al_2O_3$  の割合は50重量%以上とすることが好ましい。

## 【0025】

ここで、少なくとも  $Al_2O_3$  を用いる理由としては、(1)  $Al_2O_3$  のメデイアン径が、多孔膜層に求められる細孔構造 (平均孔径  $0.02 \sim 0.09 \mu m$ ) の形成に好適である点、(2) 酸化・還元のための電位 ( $0 \sim 5 V / vs Li$ ) に対しても安定である点、(3) 粒子表面の凹凸が少なく (表面積が小さく)、少量の樹脂材料の使用で高強度の多孔膜層を得やすい点、などが挙げられる。

## 【0026】

多孔膜層は、その原料を含むペースト (以下、原料ペーストという) を正極および負極の少なくとも一方の表面に塗布する工程により、その表面に接合した状態で得ることができる。電極表面に塗布されたペーストは、その後、必要に応じて乾燥し、圧延を行うことにより、多孔膜層としてもよい。多孔膜層の原料ペーストは、フィラーと樹脂材料とを、液状成分に分散させることにより調製する。このときの液状成分には、水、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、低級アルコールなどを用いてもよく、非水電解液を用いてもよい。

## 【0027】

多孔膜層の原料ペーストにおける原料 (フィラーおよび樹脂材料の合計) の含有量は、25～70重量%であることが好ましい。原料含有量が少なすぎると、所望の厚さと強度を有する多孔膜層を形成することが困難となり、原料含有量が多すぎると、ペースト粘度が高くなって塗工が困難になる。

## 【0028】

多孔膜層内の空隙の平均孔径を制御する方法としては、特に限定されないが、原料ペーストの粘度、電極表面に塗布後の乾燥条件、圧延条件などにより平均孔径を制御することが可能である。

好適な条件は電池の種類等によって異なるため、一概には言えないが、例えば後述の実施例1と同様の電池の場合、原料ペーストの粘度は  $1000 \sim 100000 cP$ 、電極表面に塗布後の乾燥温度は  $45 \sim 200^\circ C$ 、圧延の線厚は  $1 \sim 1000 kgf/cm$  程度が好ましい。

## 【0029】

多孔膜層の厚さは、特に限定されないが、短絡を確実に防止する観点から、 $10 \mu m$  以上であることが好ましく、内部抵抗を低減する観点からは  $50 \mu m$  以下であることが好ましい。

## 【0030】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極は、通常、電極芯材およびそれに担持された電極合剤からなる。電極合剤は、活物質と結着剤を含み、必要に応じて導電剤等を含んでいる。

正極活物質には、例えば  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$  などが用いられ、負極活物質には、例えば黒鉛粉末、非晶質炭素などの炭素材料が用いられる。また、結着剤には、スチレンブタジエンゴム、フッ素樹脂、セルロース樹脂などが用いられ、導電剤には、黒鉛粉末、カーボンブラックなどが用いられる。

## 【0031】

非水電解液は、一般にリチウム塩および非水溶媒からなり、リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ などが用いられる。また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンおよびその誘導体などが挙げられる。これらは2種以上を組み合わせて用いることが多い。

## 【0032】

なお、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極および非水電解液には、従来から公知の材料を適宜選択して用いることができ、上記に例示したものに限定されるわけではない。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

## 【実施例1】

## 【0033】

図2および図3を参照しながら説明する。

## (イ) 正極の作製

100重量部の $\text{LiCoO}_2$ に対し、結着剤として4重量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、導電剤として3重量部のアセチレンブラックを添加し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを加えて混練し、正極合剤ペーストを調製した。

得られた正極合剤ペーストを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔芯材21の両面に塗布し、正極合剤22における活物質密度( $\text{LiCoO}_2$ の密度)が $3.3\text{g/ml}$ になるように圧延し、正極23とした。正極23にはアルミニウム製の正極リード24を接続した。

## 【0034】

## (ロ) 負極の作製

100重量部の球状人造黒鉛に対し、結着剤として1重量部のスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体と、増粘剤として1重量部のカルボキシメチルセルロースを添加し、適量の水を加えて混練し、負極合剤ペーストを調製した。

ここでは、結着剤のスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体として、日本ゼオン(株)製のBM400Bを用いた。

得られた負極合剤ペーストを、厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔芯材25の片面に塗布し、負極合剤26における活物質密度(黒鉛の密度)が $1.4\text{g/ml}$ になるように圧延し、負極27とした。負極27には銅製の負極リード28を接続した。

## 【0035】

## (ハ) 多孔膜層の形成

表1に示すような割合で、フィラーと樹脂材料とをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させ、混練して、多孔膜層の原料ペーストを調製した。ペーストにおける原料(フィラーと樹脂材料との合計)の含有量は、いずれの場合も50重量%とした。

## 【0036】



【表 1】

実施例	フィラー100重量部あたりの樹脂材料の量 (重量部)		フィラーの 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	多孔膜層の 空隙の平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	多孔膜層 の剥れ	バレット 特性(%)
	BM500B	PVDF				
A	0.75	0.75	0.4	0.05	なし	87.6
比較例 1	0.5	0.5	0.4	0.05	有り	-
B	3	3	0.4	0.05	なし	84.1
C	4	4	0.4	0.05	なし	80.9
比較例 2	5	5	0.4	0.05	なし	76.5
比較例 3	2	2	0.4	0.01	なし	75.9
D	2	2	0.4	0.02	なし	84.0
E	2	2	0.4	0.05	なし	86.1
F	2	2	0.4	0.07	なし	85.2
G	2	2	0.4	0.09	なし	82.9
比較例 4	2	2	0.4	0.12	なし	77.0
H	0.8	3.2	0.4	0.05	なし	85.8
I	3.2	0.8	0.4	0.05	なし	84.3
J	2	2	0.2	0.05	僅か	87.2
K	2	2	1	0.05	なし	82.9
L	2	2	2	0.05	なし	80.8

## 【0037】

樹脂材料には、コアシェル型のゴム粒子と、分子量35万のポリフッ化ビニリデン（PVDF）とを併用した。

ここでは、コアシェル型のゴム粒子として、アクリロニトリル-アクリレート共重合体からなる日本ゼオン（株）製のBM500B（平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ ）を用いた。ゴム粒子のである。ゴム粒子（BM500B）のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルを図4に示す。測定装置には、顕微FT-IR（Continuum（ニコレー社製）、光源：AVATAR-360）を用いた。

## 【0038】

測定条件は、サンプルスキャン回数32、バックグラウンドスキャン回数32、分解能4000、サンプルゲイン1.0である。また、測定用の試料には、ゴム粒子をN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、KBr板上に塗布し、乾燥したものをを用いた。

## 【0039】

図4において、2240 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づくものであり、1733 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られる吸収ピークが $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づくものである。図4においては、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度（ピーク高さ）は、アクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度（ピーク高さ）の約10倍となっている。

## 【0040】

フィラーには、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた。ここでは、平均粒径0.4 $\mu\text{m}$ のアルミナを単独で用いた。

## 【0041】

次に、多孔膜層の原料ペーストを、負極27の片面に負極合剤26が完全に覆われるように、厚さ20 $\mu\text{m}$ で塗工し、乾燥後に所定の線圧でカレンダー圧延を施して表1に示すような平均孔径の空隙を有する多孔膜層31を形成した。そして、多孔膜層の外観を観察し、剥がれの有無を確認した。

## 【0042】

空隙の平均孔径は、PMI社製のパームポロメータを用いるバブルポイント法により測

定した。濡れ流量  $W$  の測定の際に用いる溶媒には水を用いた。

孔径測定用に作製した負極から多孔膜層を剥がし、これを用いて孔径分布を求めてもよいが、ここでは、あらかじめ負極の孔径分布を求め、次いで多孔膜層を形成した負極の孔径分布を求め、両者の差から、多孔膜層のみの孔径分布を求めた。負極が有する空隙の孔径は通常  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  であり、多孔膜層が有する空隙の孔径は通常  $0.02 \sim 0.09 \mu\text{m}$  であるため、多孔膜層のみの孔径分布を抽出することは容易である。

#### 【0043】

具体的には、負極もしくは多孔膜層を形成した負極の試料に空気圧を  $250 \text{ Psi}$  まで印加して乾燥流量  $D$  を求めた。続いて、試料を水で十分に濡らしてから、試料を設置した容器に水を満たし、試料に空気圧を  $250 \text{ Psi}$  まで印加して、濡れ流量  $W$  を求めた。いずれの試料においても、 $160 \sim 230 \text{ Psi}$  の範囲で  $D$  値と  $W$  値とが一致した。

各試料において、バブルポイントから  $D$  値 =  $W$  値となる点までの流量パーセント  $Q$  の分布を求め、多孔膜層を形成した負極における分布から、負極における分布を差し引いて、多孔膜層における分布を抽出し、その分布における孔径  $d$  のメディアン値を、多孔膜層が有する空隙の平均孔径として求めた。

#### 【0044】

図 2 に示すように多孔膜層 31 の上に正極 23 を配し、一對の正極と負極からなる積層型の単電池を構成した。この単電池をアルミニウムラミネートシートからなる外装体 32 で被覆し、その後、非水電解液を外装体内に注入した。

#### 【0045】

ここで、非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比  $1:1:1$  の混合溶媒に、 $1 \text{ mol/l}$  の濃度になるように六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解したものをを用いた。また、混合溶媒に対して 4 体積% のビニレンカーボネートを非水電解液に添加した。

#### 【0046】

次いで、正極リード 24 と負極リード 28 の一部を覆う樹脂シール材 33 を、それぞれ外装体 32 の開口端部に位置合わせし、各リードの端部を外部に引き出した状態で真空中で外装体 32 を密閉した。こうして、図 3 に示されるような理論容量  $600 \text{ mAh}$  のリチウムイオン二次電池を完成した。

#### 【0047】

次に、作製した電池のレート特性を以下の要領で評価した。

各電池を所定の充放電を行って活性化させた後、 $120 \text{ mA}$  で電池電圧が  $4.2 \text{ V}$  になるまで充電し、 $60 \text{ mA}$  で電池電圧が  $3 \text{ V}$  になるまで放電した。次いで、同様の充電を行い、 $600 \text{ mA}$  で電池電圧が  $3 \text{ V}$  になるまで放電した。そして、 $600 \text{ mA}$  放電時の放電容量の  $60 \text{ mA}$  放電時の放電容量に対する割合を百分率で求めた。結果を表 1 に示す。

#### 【0048】

表 1 の結果より、多孔膜層内の樹脂材料の量が少ないと、多孔膜層に剥がれが生じることから、十分な強度を有する多孔膜層が得られないことがわかる。また、樹脂材料が多すぎると、レート特性が低下することがわかる。表 1 の結果は、優れたレート特性を得るためには、多孔膜層における樹脂材料の含有量を、フィラー  $100$  重量部あたり、 $1.5 \sim 8$  重量部とすべきことを示唆している。また、多孔膜層内に含まれる樹脂材料の量およびフィラーの平均粒径が同じ場合でも、多孔膜層内の空隙の平均孔径が小さすぎたり、大きすぎたりすると、レート特性が低下することがわかる。

#### 【0049】

次に、フィラーの平均粒径が小さすぎると、その表面積が大きくなるため、樹脂不足となって、多孔膜層に剥がれが生じる傾向が見られる。一方、フィラーが大きすぎると、樹脂が余剰となったり、リチウムイオンの移動に適した孔径を有する空隙が得られなくなり、ハイレート特性が低下する傾向が見られる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0050】

本発明は、安全性とハイレート特性の両立が要求されるリチウムイオン二次電池の分野において極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】 本発明に係る多孔膜層の構成を示す概念図である。

【図2】 本発明に係る多孔膜層が接合された電極の配置の一例を示す概念図である。

【図3】 本発明のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面概念図である。

【図4】 コアシェル型のゴム粒子の一例のFT-IR吸収スペクトルである。

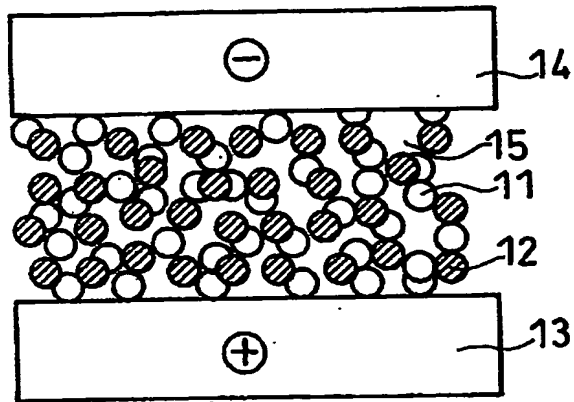
【符号の説明】

【0052】

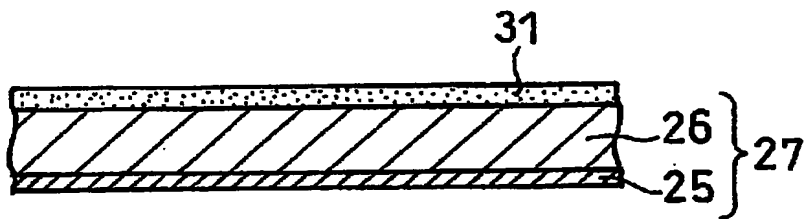
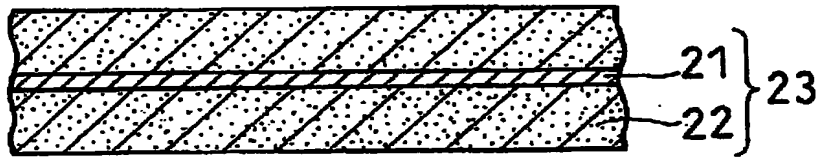
- 11 コアシェル型のゴム粒子
- 12、42、52 フィラー粒子
- 13、23、43、53 正極
- 14、27、44、54 負極
- 15 空隙
- 21 アルミニウム箔芯材
- 22 正極合剤
- 24 正極リード
- 25 銅箔芯材
- 26 負極合剤
- 28 負極リード
- 31 多孔膜層
- 32 外装体
- 33 樹脂シール材

【書類名】 図面

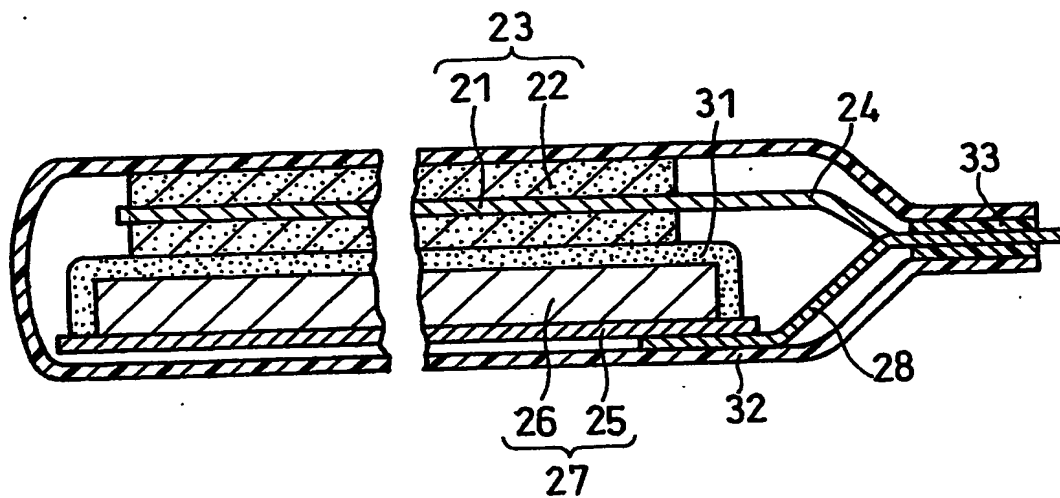
【図 1】



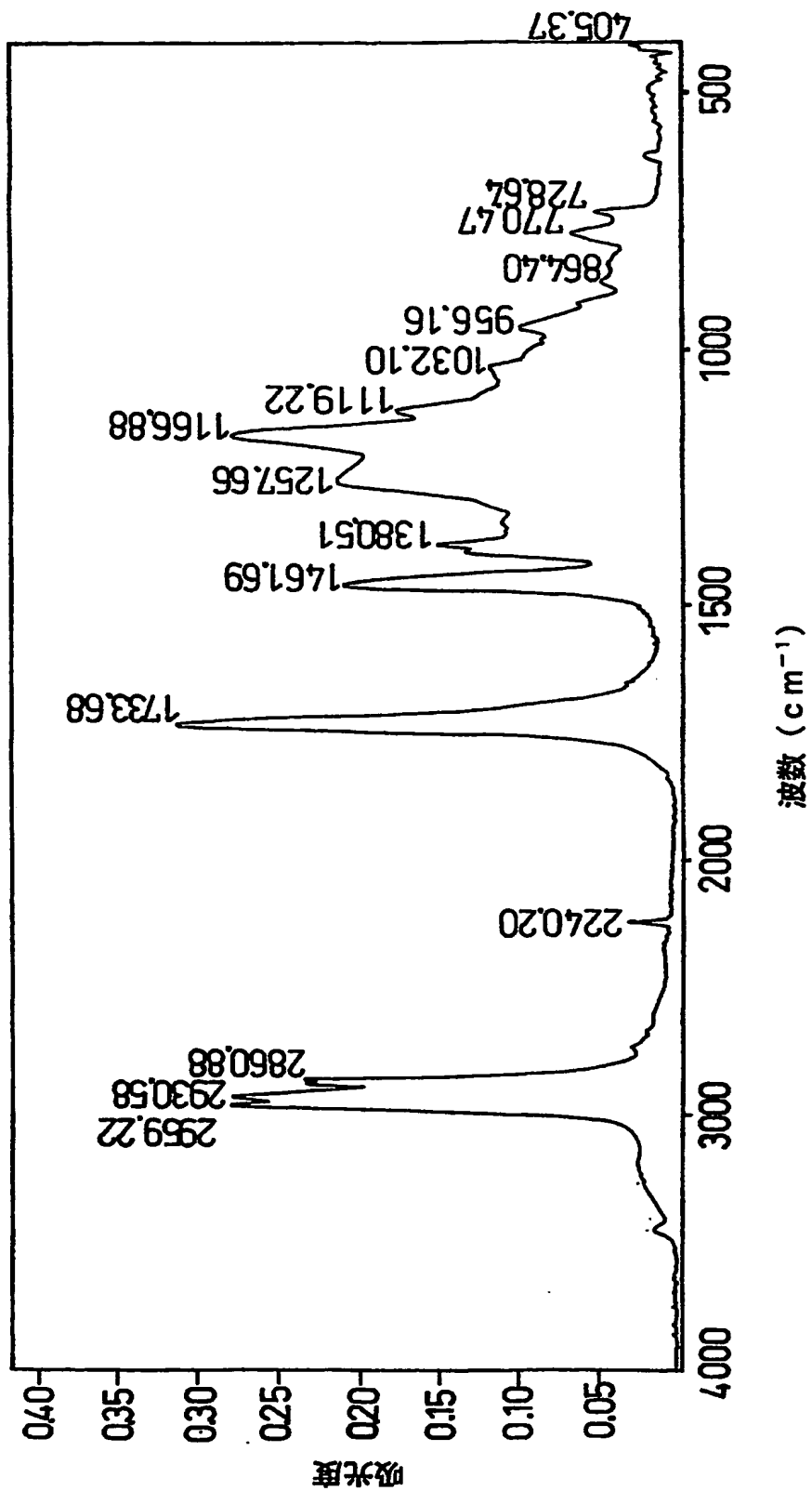
【図 2】



【図 3】



【図 4】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** フィラーおよび樹脂材料からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されている多孔膜層を有するリチウムイオン二次電池において、多孔膜層のリチウムイオン伝導性を最大限に向上させる。

**【解決手段】** リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極、前記正極と負極との間に介在する多孔膜層および非水電解液からなり、前記多孔膜層は、フィラーおよび樹脂材料からなり、前記多孔膜層における前記樹脂材料の含有量は、前記フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部であり、バブルポイント法により求められる前記多孔膜層内の空隙の平均孔径が、0.02～0.09 $\mu\text{m}$ であり、前記多孔膜層は、前記樹脂材料により、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されているリチウムイオン二次電池。

**【選択図】** 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-341644
受付番号	50301622045
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月30日

特願 2003-341644

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏名

松下電器産業株式会社